



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58120608 A**(43) Date of publication of application: **18.07.83**

(51) Int. Cl.

**C08F 8/46****C08F 8/32**(21) Application number: **57003114**(22) Date of filing: **12.01.82**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **HASUO MASAYOSHI  
SUGA SADANORI  
KOJIMA KAZUHISA  
KUMAZAKI SHOJI  
SAKURAZAWA YOSHITERU**

**(54) PREPARATION OF MODIFIED POLYOLEFIN****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To prepare the titled polymer having excellent adhesivity to polar polymers, metals, inorganic fillers, etc., and high dyeability and paintability, by reacting a polyolefin with an unsaturated carboxylic acid and a specific piperidine derivative in the presence of a radical initiator.

**CONSTITUTION:** The objective modified polyolefin is prepared by reacting a polyolefin with an unsaturated

carboxylic acid or its derivative (e.g. maleic anhydride) and a piperidine derivative of formula  $X-(Y)_n-NHR$  (X is 3- or 4-piperidinyl group which may be substituted with alkyl or aryl; Y is alkylene or arylene; R is alkyl or aryl; n is 0 or 1)[e.g. 4-(aminomethyl)piperidine] in the presence of a radical initiator. As an alternative method, the polyolefin is made to react with the reaction product of the unsaturated carboxylic acid and the piperidine derivative.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—120608

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 8/46

8/32

識別記号

庁内整理番号

6946—4 J

6946—4 J

④ 公開 昭和58年(1983)7月18日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ④ 改質ポリオレフィンの製造法

① 特 願 昭57—3114

② 出 願 昭57(1982)1月12日

⑦ 発 明 者 蓮尾雅好

横浜市神奈川区白幡仲町122番地16

⑦ 発 明 者 菅禎徳

町田市高ヶ坂242番地61

⑦ 発 明 者 小島和久

町田市南成瀬四丁目17番地16

⑦ 発 明 者 熊崎昌治

厚木市上落合609番地の3

⑦ 発 明 者 桜沢義輝

川崎市幸区戸手本町二丁目381番地の6

① 出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑦ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

改質ポリオレフィンの製造法

## 2 特許請求の範囲

(1) ラジカル開始剤の存在下に、ポリオレフィンを不飽和カルボン酸もしくはその誘導体および一般式  $X-(Y)_n-NHR$  (式中、Xはアルキル基もしくはアリール基により置換されていてもよい Y または Y-ビペリジニル基を表わし、Yはアルキレン基またはアリーレン基を表わし、Rはアルキル基またはアリール基を表わし、nは0または1である。)で示されるビペリジン誘導体と反応させることを特徴とする改質ポリオレフィンの製造法。

(2) ポリオレフィンを不飽和カルボン酸もしくはその誘導体およびビペリジン誘導体の反応生成物と反応させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は、改質ポリオレフィンの製造法に関

する。詳しくは極性重合体、金属、<sup>微</sup>無着ファイラ等への接着性が改良され、染色性、塗膜性が改良された改質ポリオレフィンの製造法に関する。

α-オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体にアミンを反応させて改質ポリオレフィンを得る方法は公知である。例えば、特公昭39-23558号公報には、特定のジアミンを反応させることにより硬度、引張強さ、透明度等の良好な成型品を与えるポリオレフィンを得る方法が、特公昭44-1540号公報には、特定のジアミンを反応させることにより、ポリオレフィンの染色性、熱、光、酸化安定性を改良する方法が提示されている。

またポリオレフィンを不飽和カルボン酸とアミンとの混合物あるいは反応生成物と反応させて改質ポリオレフィンを得る方法も公知である。

例えば、特開昭56-135511号公報には特定のジアミンを用いることにより接着性の良好なポリオレフィンを得る方法が提示されている。

しかしながら、本発明者等の検討によるとポリオレフィンを不飽和カルボン酸および前記従来方法で用いられているジアミン類と反応させた場合、接着性の改良効果が不充分であつたり、あるいは成型品中にゲル状の粒子が生成し外觀を損うものであつたりした。

本発明者等はかかる欠点を解決すべく鋭意検討した結果、アミノビペリジン、アミノアルキルビペリジン等のビペリジン誘導体を用いることによつてかかる欠点の少い、接着性のより改良された改質ポリオレフィンが得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明の要旨は、ラジカル開始剤の存在下に、ポリオレフィンを不飽和カルボン酸もしくはその誘導体および一般式  $X-(Y)_n$   $-NHR \cdots \cdots [I]$

(式中、Xはアルキル基もしくはアリール基により置換されていてもよい) または  $\alpha$ -ビペリジニル基を表わし、Yはアルキレン基またはアリーレン基を表わし、Rはアルキル基また

いて、ビペリジニル基の置換基としてのアルキル基およびアリール基あるいはRで表わされるアルキル基およびアリール基の炭素原子数は1~6であることが好ましく、Yは炭素原子数1~6のアルキレン基またはフェニレン基であることが好ましい。

具体的には、 $\alpha$ -アミノビペリジン、 $\alpha$ -アミノビペリジン、 $\gamma$ -(アミノメチル)ビペリジン、 $\alpha$ -(アミノメチル)ビペリジン、 $\gamma$ -( $\gamma$ -アミノエチル)ビペリジン、 $\alpha$ -( $\gamma$ -アミノエチル)ビペリジン、 $\gamma$ -( $\gamma$ -アミノプロピル)ビペリジン、 $\alpha$ -( $\gamma$ -アミノプロピル)ビペリジン、 $\gamma$ -( $\alpha$ -アミノブチル)ビペリジン、 $\alpha$ -( $\alpha$ -アミノブチル)ビペリジン、 $\gamma$ -( $\beta$ -アミノフェニル)ビペリジン、 $\alpha$ -( $\beta$ -アミノフェニル)ビペリジン、 $\alpha$ -アミノ-2,5-ジメチルビペリジン等が挙げられる。

ポリオレフィンを不飽和カルボン酸および前記一般式で表わされるビペリジン誘導体と反応

はアリール基を表わし、 $\alpha$ は0または1である。)で示されるビペリジン誘導体と反応させることを特徴とする改質ポリオレフィンの製造法にある。

本発明を以下に詳細に説明する。

本発明方法において用いられるポリオレフィン、高密度、中密度および低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ- $\alpha$ -メチルペンテン-1等の如きオレフィン重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、ブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体等の如きオレフィン共重合体、あるいはこれらの混合物である。

不飽和カルボン酸もしくはその誘導体(以下において単に不飽和カルボン酸と略す)としては、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、<sup>(2)リン酸</sup>シトラコン酸、テグリン酸等、あるいはこれらの酸無水物またはこれらの酸ハロゲン化物が使用される。

一般式[I]で示されるビペリジン誘導体にお

させるには、通常、ポリオレフィンを先ず不飽和カルボン酸と反応させ、ついでビペリジン誘導体と反応させるか、またはポリオレフィンを不飽和カルボン酸およびビペリジン誘導体との混合物あるいは反応生成物と反応させる方法が用いられる。

ポリオレフィンと不飽和カルボン酸あるいは不飽和カルボン酸およびビペリジン誘導体との混合物ないしは反応生成物と反応させるには、公知の方法により行なわれる。

たとえば、ポリオレフィンに、予め過酸化処理または各種放射線処理を施した後にあるいは施しながら反応をさせることにより行なうことができるが、好ましくはラジカル開始剤の存在下に行なわれる。

ポリオレフィンへのラジカル開始剤の添加は溶媒の存在下で行なうかまたは非存在下に高温度で混練を行なうことにより行なわれる。混練は通常の方法、例えばバンバリーミキサー、単軸または2軸の押出機等を用いて行なわれる。

ラジカル開始剤としては酸素あるいはベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、 $\alpha,\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3等の過酸化物が用いられる。

反応に際して用いられる不飽和カルボン酸およびビベリジン誘導体の量は改質されるべきポリオレフィンに対して通常0.01～10重量%の範囲から選ばれる。

本発明の方法においては、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸との反応生成物のかわりに、エチレン-アクリル酸共重合体の如き公知のオレフィン-不飽和カルボン酸共重合体を用いることも出来る。

このようにして得られた改質ポリオレフィンは、ポリアミド、ポリエステル等の塩性重合体、アルミ、鉄等の金属、炭カル、タルク等の無機

フィラーへの接着性が良好であり、また染色性、塗着性が良好であるので、種々の用途に応用することが可能である。

以下、本発明を実施例によつて説明する。

なお、実施例中、改質ポリオレフィンの接着試験は次のようにして行なつた。即ち、厚さ50 $\mu$ のフィルムに成形した改質ポリオレフィンを、厚さ25 $\mu$ のポリエステル・フィルムをフィルム上に340℃でプレスしインストロン型万能引張試験機を用いてT型はく離試験を行なつた。この時、はく離性の値が大きい程接着性が良好であることを示す。

また、実施例中「部」とあるはすべて「重量部」を意味する。

#### 実施例1

メルトフローインデックス(以下MFIと略す、JIB-K6758)0.65g/10分のポリプロピレン粉末100部、無水マレイン酸0.50部、 $\alpha,\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン0.075部、およびエチレングリコールジメタクリレート1.0部を混合し、

単軸スクリー式押出機を用いて、220℃で溶融混練した。得られたペレットの一部を粉砕し、アセトン抽出を行なつて未反応の無水マレイン酸を除去した後の反応生成物中の無水マレイン酸含有量は赤外線吸収スペクトルによると1500PPMであつた。ついでこの無水マレイン酸変性ポリプロピレン100部に、 $\alpha$ -(アミノメチル)ビベリジン0.70部を混合し、単軸スクリー式押出機を用いて220℃で溶融混練した。

得られた最終反応生成物のMFIは1.2であり、また、赤外吸収スペクトルには、無水マレイン酸に基づく1785 $\text{cm}^{-1}$ の吸収が消失、新たに1700 $\text{cm}^{-1}$ に吸収が認められた。

かくして得られた反応生成物を用いてポリエステル・フィルムとの接着試験を行なつたところ、耐はく離性は0.8 $\text{kg/cm}$ と、良好な接着性を示した。

#### 実施例2～4

実施例1を繰返したが、無水マレイン酸、過

酸化物および $\alpha$ -(アミノメチル)ビベリジンの量を表-1に示すように変更した。

得られた反応生成物を用いてポリエステル・フィルムとの接着試験を行なつた結果を表-1に示した。

表 - 1

実施例 番号	無水マレイン 酸 部 *	過酸化物 部 *	$\alpha$ -(アミノ メチル) ビベリジン 部 **	耐はく離性 $\text{kg/cm}$
実施例2	0.25	0.07	0.40	0.7
実施例3	0.09	0.03	0.15	0.6
実施例4	0.75	0.10	0.60	0.8

\* ポリプロピレン粉末100部に対して

\*\* 無水マレイン酸変性ポリプロピレン  
100部に対して

## 実施例 5

実施例1を繰返したが、4-(アミノメチル)ピペリジンの代りに3-アミノピペリジン、0.70部を用いた。

得られた反応生成物を用いてポリエステル・フィルムとの接着試験を行なつたところ耐はく離性は0.7  $\text{kg/cm}$ であつた。

## 比較例 1~2

実施例1を繰返したが、比較例1では4-(アミノメチル)ピペリジンの代りにヘキサメチレンジアミン0.70部を用い、比較例2ではピペリジン誘導体を用いなかつた。

結果を図-2に示すが、比較例1の反応生成物から得られたフィルムにはゲル状の粒子が多数認められた。また接着性も<sup>や</sup>不充分であつた。

比較例2の反応生成物の接着性は不良であつた。



フィルムとの接着試験を行なつたところ、耐はく離性は0.9  $\text{kg/cm}$ と、良好な接着性を示した。

## 実施例 7

実施例1を繰返したが、無水マレイン酸と4-(アミノメチル)ピペリジンを別々ではなくて、同時にポリプロピレンと混合し、反応せしめた。反応生成物を用いてポリエステル・フィルムとの接着試験を行なつたところ、耐はく離性は0.7  $\text{kg/cm}$ と、良好な接着性を示した。

## 表 - 2

比較例 番号	無水マレイン酸 部 *	過酸化物 部 *	ジアミン 部 **	耐はく離性 $\text{kg/cm}$
比較例1	0.50	0.07	ヘキサメチレンジアミン0.70	0.4
比較例2	1	1	なし	接着せず

\* ポリプロピレン粉末100部に対して

\*\* 無水マレイン酸変性ポリプロピレン  
100部に対して

## 実施例 6

実施例1を繰返したが、ポリプロピレンの代りにメルトインデックス(JIB-E6760)\*、密度0.92のポリエチレンを用い、押出機での溶融温度を200℃とした。エチレングリコールジメタクリレートは用いなかつた。

得られた反応生成物を用いてポリエステル・

出 願 人 三菱化成工業株式会社  
代 理 人 井 堀 士 長 谷 川 一  
ほか1名